

## Resum

El blau egipci, el primer pigment sintetitzat en l'antiguitat, es compon de cristalls de tetrasilicat de calci i coure. Sobre la base d'investigacions anteriors i receptes de síntesi en la literatura internacional, s'han dut a terme experiments per a l'obtenció d'aquest pigment i, de forma similar, del verd egipci, en presència d'espècies químiques que probablement es trobaven en els reactius utilitzats a l'antic Egipte, com el clorur de sodi o un excés o defecte de calci.

A partir de l'obtenció dels sòlids, s'ha procedit a l'anàlisi mitjançant difracció de rajos X, per tal de determinar la seva composició i, posteriorment, s'ha pintat sobre un guix per a veure la seva coloració un cop s'ha fet la pintura i poder fer un estudi a llarg termini de la degradació que el blau egipci patiria durant el temps, fenomen conegut com 'càncer del clorur de coure', aquest estudi a llarg termini s'implementarà en futurs experiments.

Els resultats obtinguts han mostrat que la presència de NaCl inhibeix la formació del blau egipci, el mateix que succeeix amb quantitats de calci no estequiomètriques amb el coure. Això indica que en l'antic Egipte, la fabricació del pigment necessitava un control molt acurat dels reactius i de les possibles espècies contaminants.



# Sumari

<b>RESUM.....</b>	<b>1</b>
<b>SUMARI .....</b>	<b>3</b>
<b>1. PREFACI.....</b>	<b>6</b>
1.1. Origen del projecte.....	6
1.2. Motivació.....	7
<b>2. INTRODUCCIÓ .....</b>	<b>8</b>
2.1. Objectius del projecte .....	8
2.2. Abast del projecte .....	8
<b>3. ESTAT DE L'ART: EL BLAU EGIPCI.....</b>	<b>9</b>
3.1. Origen del blau egipci .....	9
3.2. Difusió a orient del blau egipci: Mesopotàmia .....	9
3.3. Difusió a occident del blau egipci.....	10
3.4. El blau egipci a Roma .....	10
3.5. Fi de la utilització del blau egipci .....	10
3.6. Característiques físiques i químiques del blau egipci .....	11
3.6.1. Reacció química.....	12
3.7. Degradació del blau egipci.....	12
3.7.1. Mecanisme de degradació .....	13
3.8. El verd egipci .....	14
3.9. Pintar a l'antic Egipte .....	14
<b>4. PART EXPERIMENTAL .....</b>	<b>15</b>

4.1. Reactius.....	16
4.2. Material.....	16
4.3. Procediment experimental.....	17
4.3.1. Obtenció del sòlid.....	17
4.3.2. Neteja dels sòlids obtinguts.....	19
4.3.3. Preparació de futurs experiments de degradació en dissolució.....	20
4.3.4. Difracció per rajos x.....	20
4.3.5. Preparació de futurs experiments de degradació en pintura sobre guix.....	20
<b>5. RESULTATS .....</b>	<b>22</b>
5.1. Sòlids sintetitzats a la mufla .....	22
5.1.1. Experiments en funció de la concentració de NaCl .....	22
5.1.2. Experiments en funció de la relació calci-coure.....	24
5.2. Resultats DRX.....	25
5.2.1. Experiments en funció de la concentració de NaCl .....	25
5.2.2. Experiments en funció de la relació calci-coure.....	31
5.3. Resultats pintura.....	32
5.4. Discussió .....	34
<b>6. IMPACTE AMBIENTAL .....</b>	<b>37</b>
6.1. Mesures de seguretat.....	37
6.2. Anàlisi de seguretat.....	37
6.3. Tractament de residus al laboratori.....	37
<b>7. COST .....</b>	<b>39</b>

<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>40</b>
<b>AGRAÏMENTS .....</b>	<b>41</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>42</b>

# Prefaci

## 1.1. Origen del projecte

El blau egipci és un pigment que va ser sintetitzat per primera vegada a Egipte en la dinastia III i la seva síntesi és considerada com una de les innovacions de caràcter tecnològic amb major impacte en altres civilitzacions. [1]

A Egipte, igual que en altres civilitzacions, s'utilitzaven com a pigments els minerals que es trobaven fàcilment en el territori. Per a l'obtenció del color blau, no disposaven de grans quantitats de mineral o bé els minerals que podien fer servir es degradaven fàcilment en condicions ambientals, així que els egipcis van sintetitzar un nou mineral anomenat cuprorivaïta ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) més conegut com "blau egipci". A Egipte, es va denominar a aquest pigment *hsbd iryt* (lapislàtzuli artificial). Amb un procés de síntesi similar al de l'obtenció del blau egipci, els egipcis van dur a terme la fabricació d'un pigment de color verd compost per una barreja de wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ) i coure dissolt en una fase amorfa al que van anomenar "verd egipci". [1]

Encara que una de les característiques del blau egipci va semblar ser l'estabilitat davant les condicions atmosfèriques, s'han detectat uns indicis de degradació en tombes i temples que suposadament estaven pintades amb blau egipci però que en l'actualitat presenten una tonalitat verdosa. [2] D'aquesta manera, s'han analitzat químicament les mostres de blau egipci utilitzades en l'antic Egipte i s'ha demostrat que algunes de les mostres s'estan degradant a través d'una reacció química amb components mediambientals que produeixen que la cuprorivaïta es transformi en clinoatacamita [ $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ]. A nivell macroscòpic, el canvi és molt evident ja que el color blau passa a ser verd. L'anàlisi química és necessària per determinar si el color verd actual ho era també inicialment (verd egipci) o bé és causat per la degradació del blau egipci a clinoatacamita. [1]

En el procés de fabricació del pigment es feien servir diferents productes naturals com la sorra, el mineral malaquita [ $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ], el natró o la quarsita, que havien de ser mesclats en les quantitats adequades i havien de tenir una elevada puresa. Aquest Treball Fi de Grau es va iniciar per establir la influència de la presència d'espècies contaminants i la influència de l'addició de quantitats no estequiomètriques d'algun dels reactius. A més a més, es pretén iniciar experiments de degradació a llarg termini del blau egipci tant en contacte amb dissolucions amb una elevada concentració de NaCl com un cop pintat sobre objectes de guix.

## 1.2. Motivació

Els motius pels quals s'ha decidit realitzar aquest projecte són els següents:

- Sintetitzar en un laboratori els pigments fabricats i utilitzats per una de les civilitzacions més antigues i importants de la humanitat.
- Mostrar la importància de la química en el desenvolupament tecnològic en una civilització destacada com l'egípcia.
- Pintar en un guix de la mateixa manera com es feia fa milers d'anys a l'antic Egipte i comprovar si els colors canvien amb el temps.

## 2. Introducció

### 2.1. Objectius del projecte

L'objectiu principal d'aquest projecte és sintetitzar el pigment anomenat blau egipci utilitzant diferents relacions entre els reactius.

En aquest projecte, hi haurà dues sèries d'experiments diferents. En la primera, es variarà progressivament la quantitat afegida de clorur de sodi per establir la influència del clorur en la formació de blau egipci, ja que la bibliografia mostra que la presència de clorur afecta a la formació d'altres materials vitris. En la segona sèrie, es variarà la relació calci-coure afegida, ja que la variabilitat de la concentració de calci sembla ser l'origen de la desaparició del blau egipci a partir del segle V de la nostra era. Una vegada sintetitzats els diferents sòlids, s'utilitzarà la difracció de rajos X per a determinar la seva composició.

Amb els diferents sòlids obtinguts, s'iniciaran estudis de degradació, tant en dissolució com després de pintar un tros de guix, amb l'objectiu d'establir la degradació del pigment al natural.

### 2.2. Abast del projecte

Aquest projecte és un projecte de continuïtat, és a dir, el resultat de la degradació no es podrà observar en finalitzar aquest, doncs és d'esperar que els processos de degradació es produeixin durant un interval de temps relativament elevat que, en qualsevol cas, superarà el temps corresponent a aquest Treball de Final de Grau. Amb aquest projecte es pretén preparar les diferents mostres plantejades i pintar amb elles en un guix com es feia a l'antic Egipte. Un cop pintat, es podran observar quins colors donen les diferents mostres però no es podrà observar el procés de degradació ja que és un procés molt lent.



### 3. Estat de l'art: el blau egipci

#### 3.1. Origen del blau egipci

Tot i que fins fa poc els orígens del blau egipci se situaven a la dinastia IV egípcia, estudis recents mostren que el blau egipci ja era conegut i sintetitzat en la dinastia III (2700-2630 aC). L'estudi realitzat de les rajoles utilitzades a la tomba sud del rei Netjerikhet a Saqqara, ha evidenciat que una gran quantitat d'aquestes rajoles estan formades per nuclis de sorra o quars recoberts per un esmaltat de blau egipci. En tractar-se d'un regnat arcaic a Egipte, cal establir quin fet diferencial va tenir lloc en aquell territori perquè es potenciés l'ús d'aquest pigment. [1]

Durant el període Predinàstic, i concretament, des del període Naqada II (3500-3200 aC), diversos productes van ser els que van arribar a Egipte des de Mesopotàmia. Concretament el lapislàtzuli es troba a Egipte des de Naqada IIC (3400-3300 aC). Posteriorment, en les dinasties II i III es produeix una disminució considerable dels productes importats i conseqüentment, els objectes de lapislàtzuli també escassegen a Egipte. Aquesta disminució de l'arribada de productes d'Orient ocorre en el període Protodinàstic I a Mesopotàmia (ca. 2900-2750 aC), un període de crisi que va provocar que Mesopotàmia es tanqués en ella mateixa i que es trenquessin les rutes comercials existents i, per tant, que es veiés afectat el comerç de lapislàtzuli. [3] Va ser en aquest precís moment, quan la societat egípcia va incorporar el blau egipci, anomenat *hsbdj iryt*, és a dir, 'lapislàtzuli fabricat o artificial'. Es dedueix doncs, que el blau egipci no va néixer com a pigment sinó com a imitació de pedra preciosa de la qual ells no disposaven com a causa de les circumstàncies del moment. [1]

No obstant, el blau egipci va ser ràpidament utilitzat com a pigment no només a Egipte. La absència en tot el Mediterrani Oriental d'un pigment de color blau va provocar que la utilització del blau egipci es difongués per tota la regió.

#### 3.2. Difusió del blau egipci a Orient: Mesopotàmia

El blau egipci fabricat a Mesopotàmia és químicament diferent del blau egipci fabricat a Egipte. D'una banda, el contingut en estany en el pigment fabricat a Mesopotàmia és menor que el present en els pigments sintetitzats a Egipte. D'altra, el contingut en silici és més gran al present en el pigment egipci. Aquestes diferències trobades entre els dos pigments indiquen que es va produir una transferència de tecnologia durant el Regne Antic. Es va produir una 'recepta' a Egipte perquè altres civilitzacions poguessin sintetitzar el blau egipci. A causa de la realització d'una recepta de producció, a cada regió es va realitzar la

producció del blau egipci amb materials autòctons, donant lloc a un blau egipci amb diferents composicions. [1]

### **3.3. Difusió del blau egipci a Occident**

El blau egipci que van utilitzar els minoics, i també micènics i etruscs, és químicament igual que el blau egipci fabricat a Egipte, per tant s'ha conclòs que el pigment procedia d'Egipte a través de rutes comercials que probablement solcaven el Mar Mediterrani.

Com a conseqüència de l'obtenció del pigment via rutes comercials, la seva utilització es va poder veure afectada per la circumstàncies geopolítiques de les regions per les quals passava aquesta ruta comercial.

Per tant, es conclou que l'absència de blau egipci a Grècia o a altres països occidentals, és deguda a períodes inestables a Egipte que van dificultar el comerç exterior o bé a circumstàncies geopolítiques que van afectar a les rutes comercials. [1]

### **3.4. El blau egipci a Roma**

El blau egipci va ser extensament utilitzat tant en la República com en l'Imperi Romà. Proves textuals i també arqueològiques confirmen l'existència d'una indústria de fabricació del blau egipci a Itàlia, concretament a Puteoli, prop de Pompeia.

Les excavacions que s'han dut a terme a la regió, han evidenciat l'existència de diversos tallers de producció primària del blau egipci ja que s'han descobert restes de pigment en forns i també gresols que es varen utilitzar per a la fabricació del pigment. [4]

Gràcies als anàlisis realitzats a les restes trobades en els gresols, s'ha corroborat que el blau egipci va ser fabricat utilitzant matèries primes locals i que, per tant, es va tractar d'un exemple més de transferència de tecnologia. [5]

### **3.5. Fi de la utilització del blau egipci**

El cessament de la utilització del pigment fora d'Egipte i, en particular, a l'Europa Occidental, pot estar relacionat amb la pròpia 'recepta' de la qual es disposava. En ella, Vitruvi va incloure explícitament la sorra com a font de silici i el bronze per a la de coure, però no va indicar la font de calci per a la formació de la cuprorivaïta. La manca de calci en la recepta, pot ser deguda a que la sorra egípcia i també la de Puteoli, ja contenen un elevat contingut d'aquest element i no va ser necessària la inclusió d'aquest reactiu en la 'recepta'.

Després de la caiguda de l'Imperi Romà, es va detenir la producció centralitzada del blau egipci. És possible que en regions allunyades de Roma s'intentés la fabricació del blau egipci, però la recepta disponible no incloïa l'addició de calci, per tant, el blau egipci podria no poder-se fabricar si s'usaven sorres amb un baix contingut en calci. Els estudis realitzats han demostrat que la sorra del mediterrani no conté un percentatge tan elevat de calci com la de Puteoli o la d'Egipte.

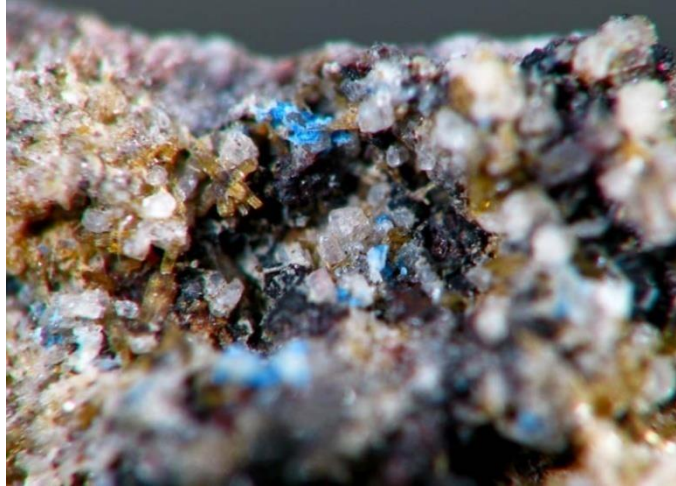
D'aquesta manera, es proposa que la desaparició del blau egipci al territori que va ser part de l'Imperi Romà es va produir com a conseqüència de l'aplicació d'una recepta que seria equívoca, a causa de la no incorporació explícita de calci. [6]

### 3.6. Característiques químiques i físiques

El blau egipci químicament és un fil·losilicat de calci i coure amb la fórmula química  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ . En la seva forma natural, el blau egipci és el mineral cuprorivaïta, un mineral molt escàs i que té un color blau molt intens. [7] A la taula 3.1 es poden observar les característiques principals del mineral cuprorivaïta i en la figura 3.1, el propi mineral.

Fórmula	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$
Sistema cristal·lí	Tetragonal
Hàbit cristal·lí (aspecte macroscòpic que presenten els minerals)	Tabular
Aspecte	Vítric
Color	Blau
Color quan es mol	Blau clar
Fractura	Trencadís
Duresa	5

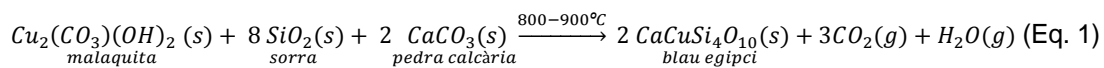
**Taula 3.1.** Característiques del mineral cuprorivaïta. [8]



**Figura 3.1.** Cuprorivaïta de *Summit Rock*, Oregon, Estats Units [8]

### 3.6.1. Reacció química

La síntesi de la cuprorivaïta és un procés de reacció en fase sòlida, en la qual els reactius són compostos que contenen calci, coure i silici, a més d'un fundent, que en aquest cas concret, serà el carbonat de sodi ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). La reacció general de la síntesi del blau egipci és la següent:



El pigment obtingut és un material del tipus *frit*. Es tracta d'una mescla de substàncies químiques inorgàniques obtinguda pel refredament ràpid d'un fos que, en aquest cas, és una combinació complexa de materials. D'aquesta manera, s'obtenen compostos vitris insolubles que es presenten en forma d'escames o grànuls. [9]

### 3.7. Degradació del blau egipci

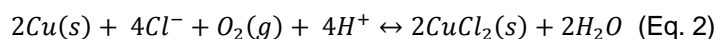
Encara que el blau egipci ha mantingut el seu color en pintures dutes a terme des de l'any 2700 aC, s'ha pogut observar en diferents casos un procés de degradació. [10] En particular, clorurs de coure de la forma  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , han estat trobats en algunes mostres arqueològiques. La formació d'aquests minerals a partir del pigment blau és el fenomen conegut com a 'càncer del clorur de coure', resultat d'un canvi de color, del blau del pigment al verd clàssic dels clorurs de coure. [2]

La formació de clorurs de coure ha estat detectada no només on el blau egipci va ser utilitzat sinó també en pintures artificials amb el verd egipci i amb objectes fets de faiança. En aquests objectes, sembla ser que la degradació va començar amb la desvitrificació de la fase vítria seguida de la descomposició del material residual dels clorurs de coure. Aquest tipus de descomposició va ser elevada en objectes del Regne Antic d'Egipte (ca. 3050-2200 aC), de mitjana a elevada en objectes pertanyents al Regne Mig (ca. 2050-1650 aC) i de poca a mitjana en objectes del Regne Nou (ca. 1550-1050 aC). En particular, la degradació d'alguns rajoles de faiança pertanyents a l'època del rei Netjerikhet en la piràmide de Saqqara (El Caire, Egipte) era molt elevada. De fet, el que es consideraven rajoles verdes, es va comprovar que en realitat eren rajoles blaves severament degradades. En altres casos, l'esmalt va desaparèixer per complet i les rajoles es van convertir en blanques a causa del color del nucli de la faiança, generalment SiO<sub>2</sub>. Els autors dels estudis, van afirmar que la faiança verd mai va ser usada pels egipcis, i que tots els objectes amb faiança verd era un resultat de la degradació química dels compostos de coure a clorurs de coure. [2]

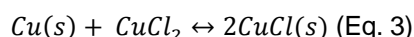
### 3.7.1. El mecanisme químic de la degradació

En artefactes de bronze o coure, els clorurs de coure són formats seguint les següents reaccions químiques:

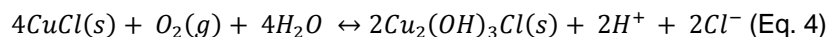
Pas 1. Oxidació del coure metàl·lic en medi clorur.



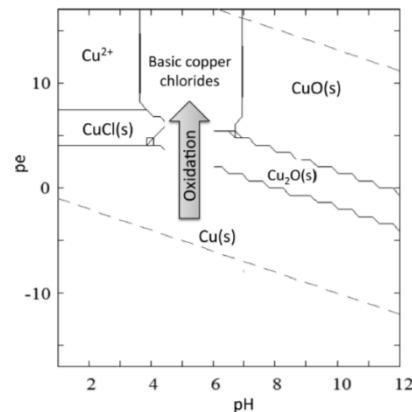
Pas 2. Reacció irreversible del recentment format CuCl<sub>2</sub> (s) amb coure metàl·lic.



Pas 3. Oxidació del CuCl (s) per a produir clorur de coure.

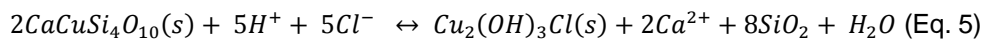


Les conseqüències d'aquest mecanisme es poden visualitzar a la figura 3.2, on el diagrama de Pourbaix mostra la transformació que pateix el coure metàl·lic a clorur de coure a causa de l'oxidació del coure metàl·lic en presència d'un medi àcid i clorur. [2]



**Figura 3.2.** Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-Cl [2]

En el cas del blau egipci, el mecanisme de degradació seria una mica diferent ja que el coure està ja en un estat d'oxidació +2 en la cuprorivaïta. Tot i així, la presència de clorur a pH àcid es fa estrictament necessària considerant la reacció global de transformació de la cuprorivaïta a clorur de coure com es pot observar en l'equació 5.



D'acord amb Scott, la atacamita i altres polimorfs com la clinoatacamita, poden ser formats depenent de la concentració de clorur en la solució en contacte amb els sòlids. [2]

### 3.8. Verd egipci

Un substitut per al mineral turquesa va aparèixer ràpidament després del pigment blau que havia sorgit com a substitut del lapislàtzuli. Aquest, té una composició amb els mateixos elements químics encara que amb diferent proporció i és denominat com a “verd egipci” a causa del seu color. Aquest material també és conegut com a *green frit*. [11]

### 3.9. Pintar en l'antic Egipte

El mètode més habitual que feien servir els egipcis per pintar era el mètode del temple a l'ou sobre una paret enguixada. Aquest mètode s'explica en la part experimental.

## 4. Part experimental

Com s'ha vist en l'apartat 3.6.1, la síntesi de la cuprorivaïta és un procés de reacció en fase sòlida, en la que els reactius contenen calci, coure i silici, a més del fundent, que en aquest cas serà el carbonat de sodi.

Com s'ha comentat, en aquest projecte, hi haurà dues sèries d'experiments diferents. En la Taula 4.1 hi ha les diferents relacions estequiomètriques entre els reactius que s'utilitzaran en cada un dels experiments.

<b><u>Sèrie 1</u></b>	<b>CaO</b>	<b>CuO</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>NaCl</b>
	1	1	4	0% (w/w)
	1	1	4	5% (w/w)
	1	1	4	10% (w/w)
	1	1	4	50% (w/w)
<b><u>Sèrie 2</u></b>	<b>CaO</b>	<b>CuO</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>NaCl</b>
	0,1	1	4	0% (w/w)
	0,5	1	4	0% (w/w)
	2	1	4	0% (w/w)
	4	1	4	0% (w/w)

**Taula 4.1.** Relacions estequiomètriques per als diferents experiments a realitzar.

Tenint en compte les relacions estequiomètriques anteriors, es procedeix al càlcul de les quantitats necessàries de cada reactiu. Es parteix d'una quantitat de 4 g de SiO<sub>2</sub> per a realitzar aquests càlculs.

En el procediment experimental, es detallaran en una taula les quantitats de cada reactiu per a les mesclades de cada sèrie.

## 4.1. Reactius

Per a aquests experiments s'utilitzaran els reactius següents:

- Malaquita  $[Cu_2(CO_3)(OH)_2]$  Proveïdor Merck KGaA
- Pedra calcària  $[CaCO_3]$  Proveïdor Panreac
- Carbonat sòdic  $[Na_2CO_3]$  Proveïdor Panreac
- Sílice  $[SiO_2]$  Proveïdor Panreac
- Clorur de sodi  $[NaCl]$  Proveïdor Panreac

## 4.2. Material de laboratori

Llistat de material utilitzat en el laboratori:

- 4 Vasos de precipitats de 50 mL
- Espàtula
- Guants
- Balança de precisió
- 8 potets de plàstic
- Mufla
- Gresols
- Morter
- Molinet
- Vareta de vidre
- Erlenmeyers
- Pipetes graduades
- Agitador magnètic
- Matràs Kitasato



- Bomba de buit
- Vidres de rellotge
- Embut
- Estufa
- Tubs eppendorf

### 4.3. Procediment experimental

#### 4.3.1. Obtenció del sòlid

Amb l'ajuda del morter es molen cada un dels cinc reactius. Seguidament, es passa cada reactiu pel molinet. El temps que ha d'estar cada reactiu en el molinet depèn de la mida de gra que tingui cada reactiu abans de ser mòlt i està indicat a continuació:

- Malaquita: 2 minuts
- $\text{CaCO}_3$ : 3 minuts
- $\text{SiO}_2$ : 5 minuts
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 3 minuts
- $\text{NaCl}$ : 5 minuts

Es renta el molinet després de l'ús de cada compost amb aigua destil·lada i alcohol, i a continuació s'asseca.

Dels reactius, es pesen les quantitats indicades a les taules 4.2 i 4.3 per a realitzar cada una de les mescles.

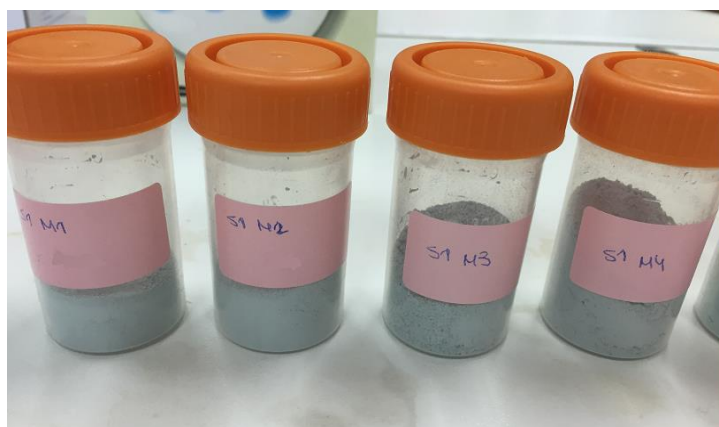
	0% NaCl	5% NaCl	10% NaCl	50% NaCl
<b><math>\text{CaCO}_3</math> (g)</b>	1,666	1,666	1,666	1,666
<b>Malaquita (g)</b>	1,840	1,840	1,840	1,840
<b><math>\text{SiO}_2</math> (g)</b>	4,000	4,000	4,000	4,000
<b><math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> (g)</b>	0,881	0,881	0,881	0,881
<b>NaCl (g)</b>	0,000	0,441	0,932	8,387

**Taula 4.2.** Quantitats a mesclar de cada reactiu per a la sèrie 1

	0,1 Ca	0,5 Ca	2 Ca	4 Ca
<b>CaCO<sub>3</sub> (g)</b>	0,166	0,832	3,331	6,663
<b>Malaquita (g)</b>	1,840	1,840	1,840	1,840
<b>SiO<sub>2</sub> (g)</b>	4,000	4,000	4,000	4,000
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (g)</b>	0,881	0,881	0,881	0,881

**Taula 4.3.** Quantitats a mesclar de cada reactiu per a la sèrie 2

Un cop pesades les quantitats indicades anteriorment, es barregen homogeniament en un pot de plàstic i s'agiten manualment durant 3 minuts per a assegurar una bona homogeneïtat de la mescla final. En les figures 4.1 i 4.2 es mostren les mescles obtingudes.



**Figura 4.1.** Imatge de les quatre mescles corresponents a la sèrie 1



**Figura 4.2.** Imatge de les quatre mescles corresponents a la sèrie 2

Cada mescla es col·loca en un gresol i es compacten bé dins d'ell. Un cop compactades, es procedeix a la introducció dels gresols a la mufla. Per a aquest experiment, s'utilitzarà una mufla automàtica amb rampa d'escalfament programable, com es pot observar a la figura 4.3.



**Figura 4.3.** Mufla automàtica utilitzada en aquest experiment

En aquest cas, la mufla estarà programada amb una rampa d'escalfament de 2 °C/min. La temperatura final assolida per la mufla s'ha establert a 875 °C, temperatura que es mantindrà durant un temps de 24 hores. Finalment, la mufla es refreda amb la mateixa rampa de 2 °C/min fins a temperatura ambient.

#### **4.3.2. Neteja dels sòlids obtinguts**

Els sòlids, un cop extrets dels gresols, es renten amb una dissolució d'HCl, amb l'objectiu d'eliminar principalment els carbonats restants en el producte i les possibles impureses que puguin romandre. Així, els sòlids s'introdueixen en un Erlenmeyer i s'afegeixen 50 ml d'HCl 1 mol·dm<sup>-3</sup>. Es deixa la dissolució en agitació durant un temps de 24 hores.

Passades aquestes hores, el següent pas consisteix a separar el líquid mitjançant la tècnica de filtració al buit.

D'aquest pas, obtenim els sòlids com a producte final i es posen a l'estufa durant 24 hores a 50°C. Passat aquest temps s'obtenen els sòlids completament secs.

#### 4.3.3. Preparació de futurs experiments de degradació en dissolució

Per tal d'estudiar en un futur la degradació dels productes obtinguts, una quantitat de cada sòlid es posa en contacte amb una dissolució de NaCl  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Així, s'introdueixen els sòlids en Erlenmeyers i s'afegeixen 50 ml de NaCl  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Es deixa la dissolució en agitació durant un temps predeterminat, abans de separar el líquid mitjançant la tècnica de filtració al buit. Els sòlids filtrats es posaran a l'estufa a  $50^\circ\text{C}$  i passat un temps de 24 hores dins l'estufa, els sòlids s'hauran assecat i es procedirà a la seva anàlisi.

#### 4.3.4. Difracció de raigs X

Amb la tècnica de difracció de raigs X (DRX) s'obtindran les composicions per als diferents sòlids obtinguts.

Per a poder dur els diferents sòlids obtinguts a analitzar, primer s'hauran de moldre amb el molinet durant un temps de 3 minuts. Passat aquest temps, es procedirà a moldre amb el morter les diferents mostres, per obtenir unes mostres molt fines, imprescindibles per les anàlisis per DRX.

Un cop obtinguts els sòlids mòlts, es procedeix a introduir una punta d'espàtula en un tub eppendorf per a tenir les mostres llestes per a la difracció de raigs X.

La difracció de rajos X es durà a terme a la Unitat de Difracció de raigs X (CCiTUB) amb l'instrument PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha1 powder diffractometer in Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  geometry of 240 millimetres of radius Cu Ka1 radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Focalizing Ge (111) primary monochromator. X'Celerator Detector: Active length =  $2.122^\circ$ .  $\theta/2\theta$  scan from  $4$  to  $100^\circ$   $2\theta$  with step size of  $0.017^\circ$  and measuring time of 50 seconds per step.

#### 4.3.5. Preparació de futurs experiments de degradació en pintura sobre guix

Un dels mètodes que feien servir els egipcis per a pintar era el mètode del temple a l'ou. La tècnica del temple a l'ou consisteix en la utilització del rovell de l'ou juntament amb el pigment per obtenir pintura. Per a realitzar aquesta tècnica es necessita un ou fresc, aigua destil·lada, pinzells, espàtula, un comptagotes i els pigments. El primer pas consisteix a preparar l'aglutinant que serà el rovell de l'ou. Es trenca l'ou i se separa la clara del rovell. Seguidament, es barreja una mica de pigment amb aigua destil·lada amb l'ajuda d'un comptagotes fins aconseguir una pasta. Un cop obtinguda la pasta, se li tira l'aglutinant que és el rovell de l'ou.

Seguint aquesta tècnica, es procedirà a pintar, amb els pigments obtinguts després de la síntesi, fragments de guix. Com ja s'ha dit, la finalitat d'aquesta pintura és, per una banda, veure el color resultant dels pigments al natural i, per altra, iniciar experiments de

degradació dels pigments en condicions molt més properes a les utilitzades en l'antic Egipte, és a dir, amb el procediment del temple a l'ou. En aquest TFG es mostraran, per tant, tan sols els resultats del color obtingut en utilitzar els pigments, mentre que els experiments de degradació estan previstos per a futurs projectes.

## 5. Resultats

### 5.1. Sòlids sintetitzats a la mufla

#### 5.1.1. Experiments en funció de la concentració de NaCl

En les figures 5.1-5.4 es mostren els diferents sòlids obtinguts en els experiments amb diferent proporció de clorur.



**Figura 5.1.** Sense NaCl



**Figura 5.2.** 5% de NaCl



**Figura 5.3.** 10% de NaCl



**Figura 5.4.** 50% NaCl

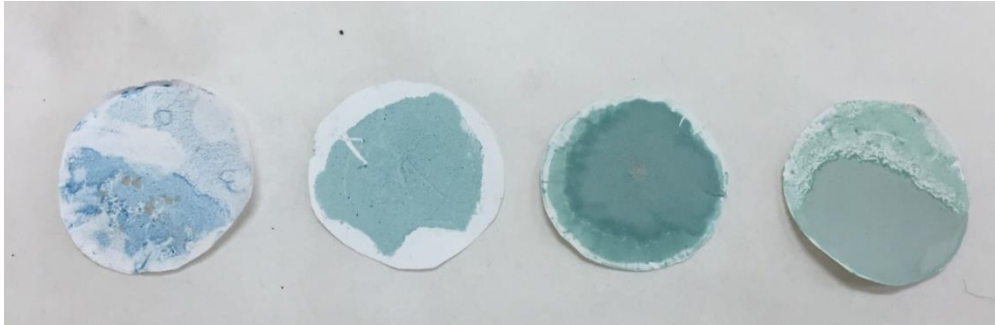
Com es pot observar en els sòlids obtinguts, hi ha una tonalitat diferent segons la quantitat de clorur de sodi afegida. El sòlid que ha resultat ser més blau és, com se suposava, el que no conté clorur de sodi, ja que s'han utilitzat les proporcions teòriques exactes per a que es formi blau egipci. D'altra banda, en les mostres amb clorur de sodi, s'ha obtingut un sòlid amb un color verdós, en més o menys intensitat segons la quantitat de clorur de sodi afegida.

Posteriorment, gràcies a les mesures amb DRX, es podrà determinar quines són les fases

sòlides que s'han format i que han donat aquestes tonalitats verdoses.

Tal com s'ha comentat en la part experimental, s'ha posat una punta d'espàtula de cada sòlid en contacte amb HCl per a veure quina possible variació de color es produeix en cada un d'ells un cop rentats.

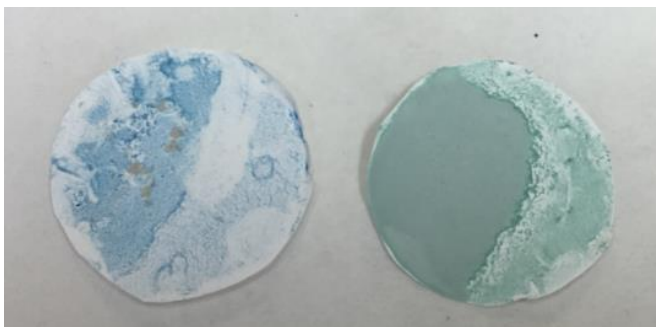
Els sòlids obtinguts després de rentar-los amb HCl, filtrar-los i assecar-los es mostren a la figura 5.5.



**Figura 5.5.** Sòlids després de rentar-los per ordre ascendent de contingut en clorur de sodi

Com es pot observar, el sòlid sintetitzat sense NaCl és clarament blau mentre que els altres sòlids són de color verd. De fet, el primer dels sòlids, sembla correspondre's amb el blau egipci mentre que les altres tres mostres poden ser verd egipci. Per corroborar aquesta hipòtesi s'han dut les mostres a analitzar mitjançant DRX. En el següent apartat, es valoraran els resultats obtinguts amb aquesta tècnica.

En la següent figura, es pot observar amb claredat la diferència de color entre el 0 i el 50% en clorur de sodi.



**Figura 5.6.** Comparativa de color entre els sòlids 0 i 50% en NaCl

### 5.1.2. Experiments en funció de la relació calci-coure

En les figures 5.7-5.10 es mostren els diferents sòlids obtinguts en els experiments amb

diferent proporció de calci.



**Figura 5.7.** 0,1 Ca



**Figura 5.8.** 0,5 Ca



**Figura 5.9.** 2 Ca

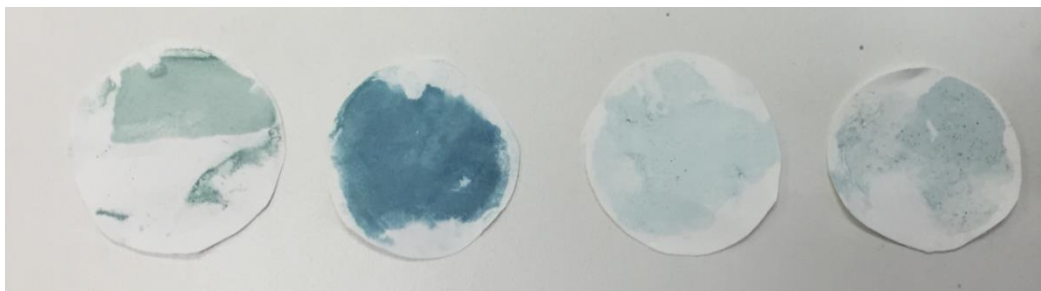


**Figura 5.10.** 4 Ca

Com es pot observar, en els sòlids obtinguts amb variació de la relació calci-coure, els colors obtinguts són molt més dispars que en els que s'havia variat la quantitat afegida de clorur de sodi. El sòlid que té una relació Ca-Cu molt petita, és d'un color verd-gris, mentre que els que tenen una relació molt més gran del que els hi pertocaria, són de color gris. El sòlid que conté una relació Ca-Cu més similar a la del blau egipci, és el que ha resultat ser d'un color blau intens.

Els sòlids obtinguts després del procés de rentatge, filtració i assecament es mostren en la figura 5.11. En aquest cas, és més difícil valorar quin ha sigut el resultat obtingut en cada mostra diferent. Per això, resultarà estrictament necessària la realització de DRX per a poder determinar quin ha sigut el resultat obtingut en cada mescla. De totes maneres, es pot observar el color verdós del sòlid que quasi no té calci (el primer per l'esquerra), mentre que el que té la meitat de calci que el blau egipci, és blau (segon per l'esquerra). Pel que fa als dos sòlids que contenen el doble i el quàdruple, s'observa un to més verdós o inclús blanquínos.





**Figura 5.11.** Sòlids després de l'acidificació i assecat per ordre ascendent de contingut en calci

## 5.2. Resultats DRX

### 5.2.1. Experiments en funció de la concentració de NaCl

En la part experimental, s'ha precisat la necessitat d'una mòlta exhaustiva per a poder dur els sòlids a analitzar mitjançant la difracció de rajos X.

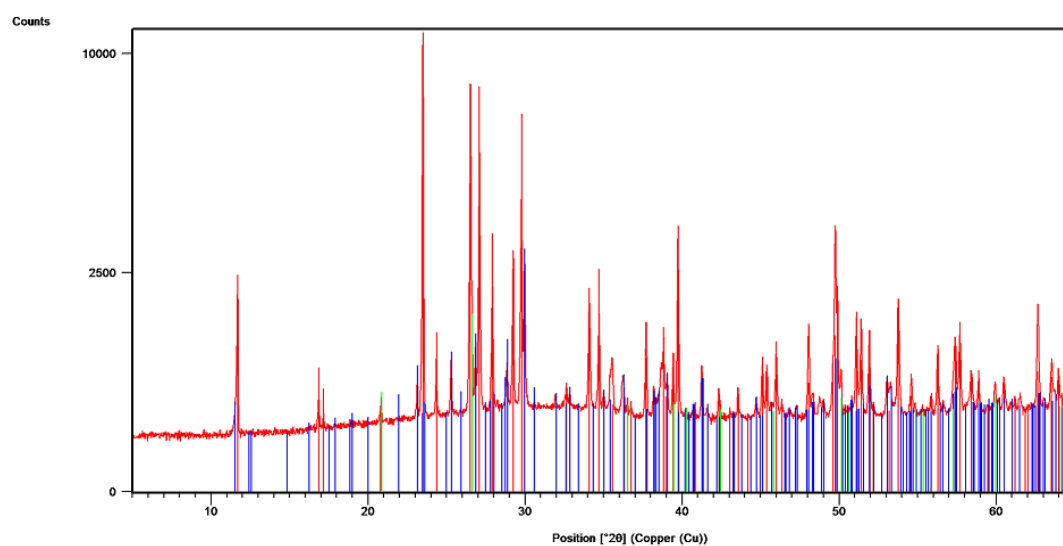
A continuació, en les figures 5.12-5.15, es mostren els diferents sòlids mòlts, ja que la seva coloració tendeix a canviar depenent de la mida de partícula. Els difractogrames obtinguts per als sòlids amb variació de quantitat de NaCl es mostren a les figures 5.16-5.19.

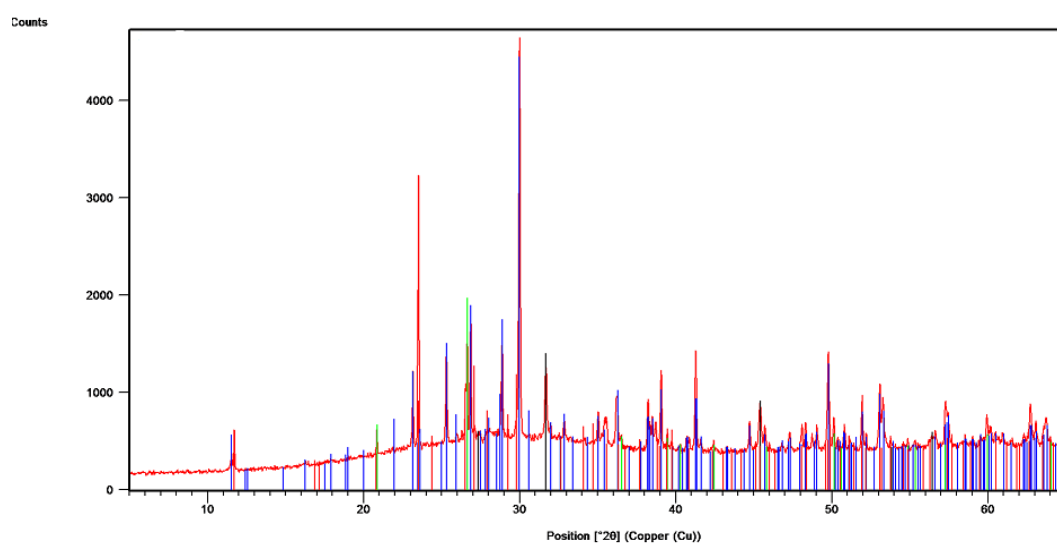


**Figura 5.12.** 0% NaCl

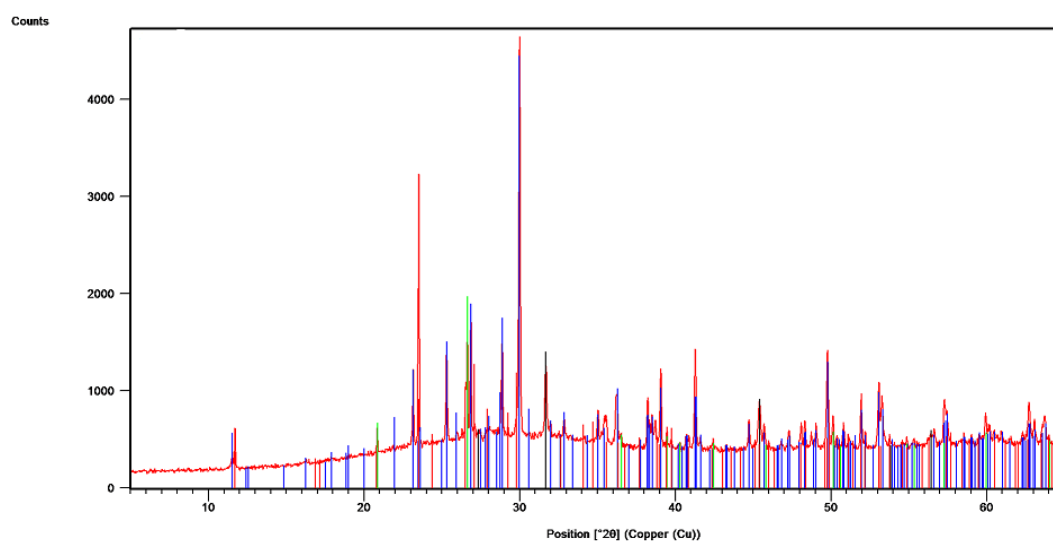


**Figura 5.13.** 5% NaCl

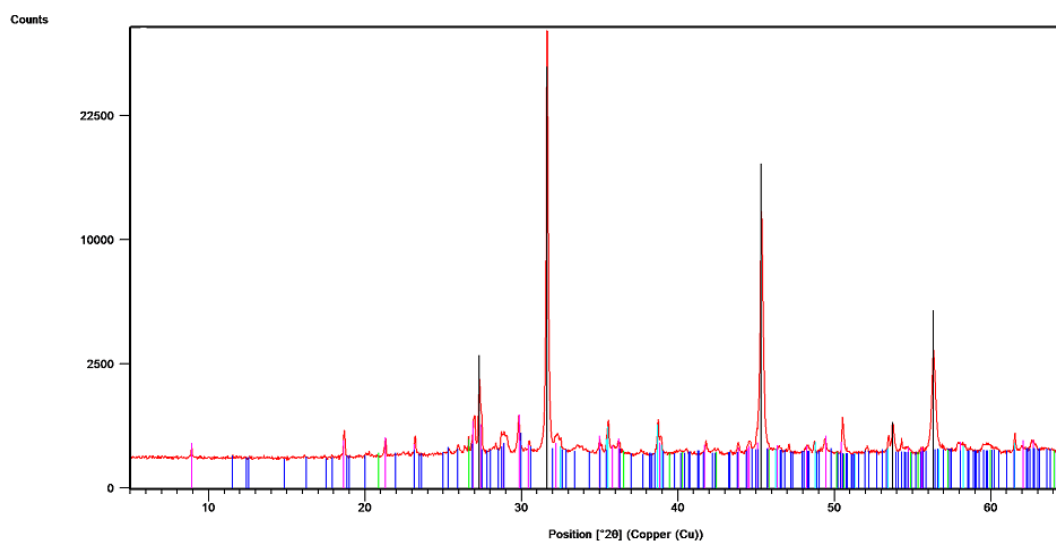
**Figura 5.14.** 10% NaCl**Figura 5.15.** 50% NaCl**Figura 5.16.** 0% NaCl



**Figura 5.17. 5% NaCl**

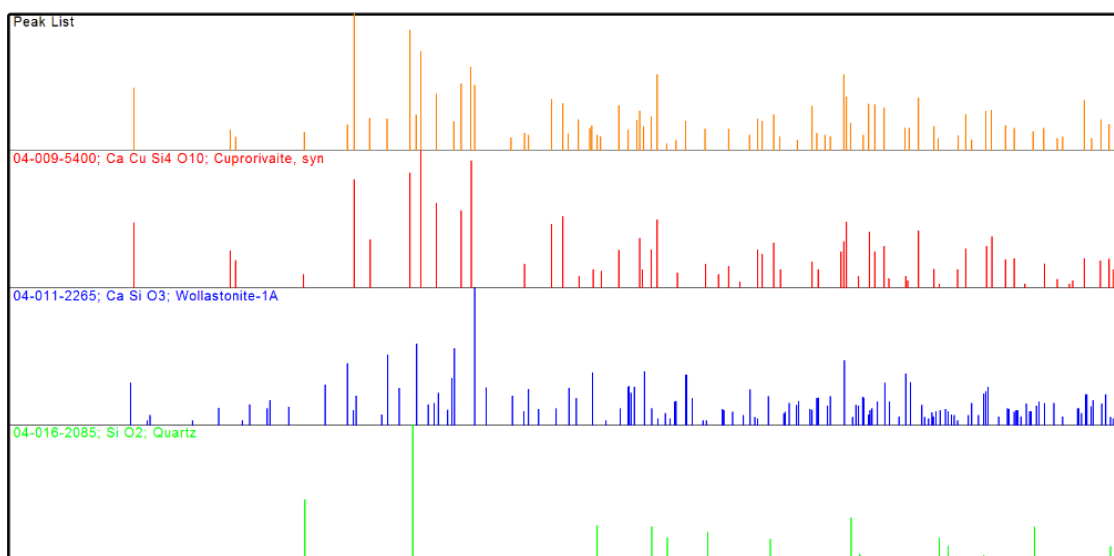


**Figura 5.18. 10% NaCl**

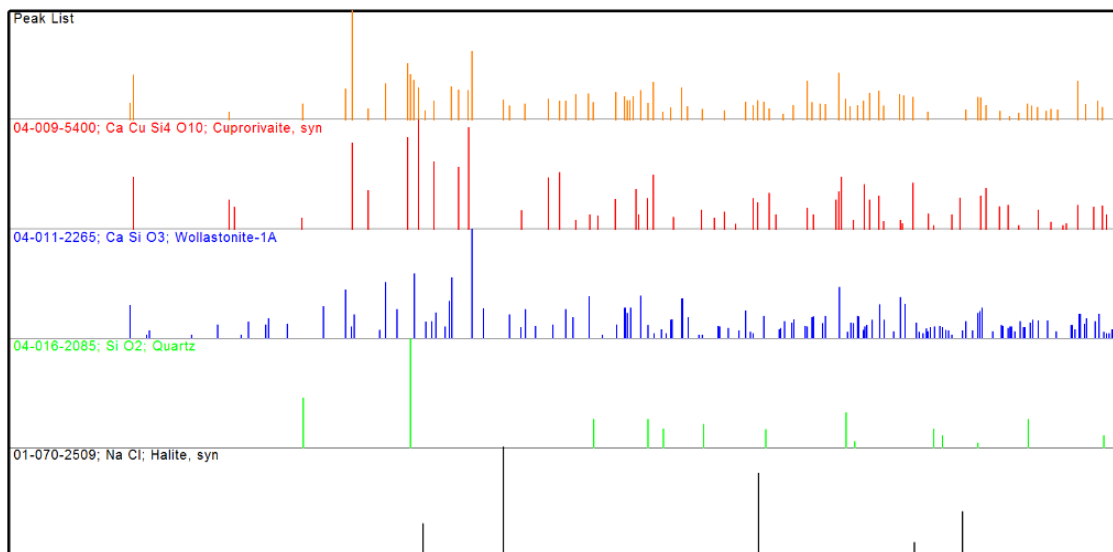


**Figura 5.19.** 50% NaCl

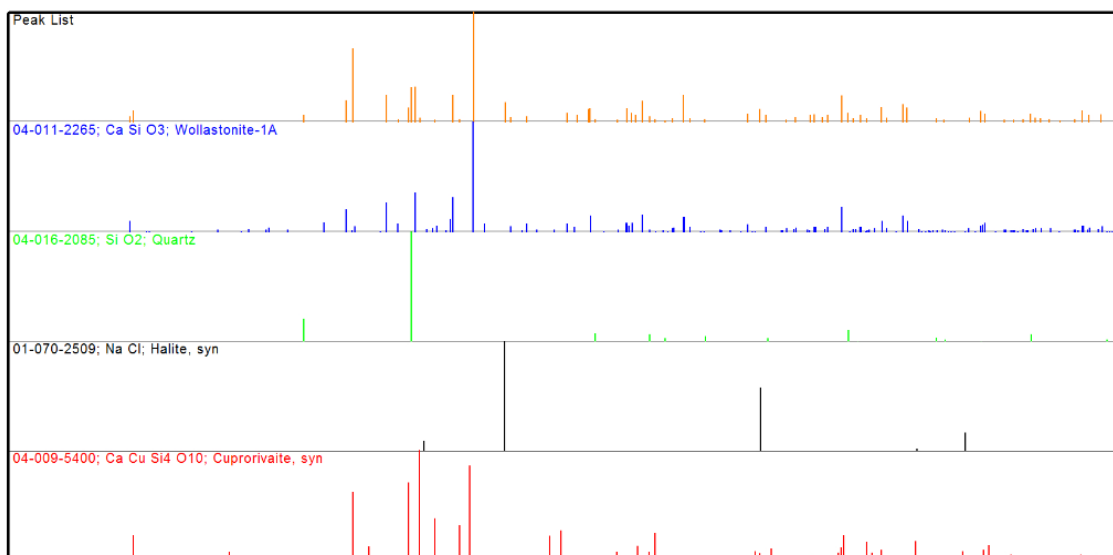
En les figures 5.20-5.23 es mostren els pics més intensos de cada difractograma comparats amb els pics dels patrons de les espècies sòlides identificades.



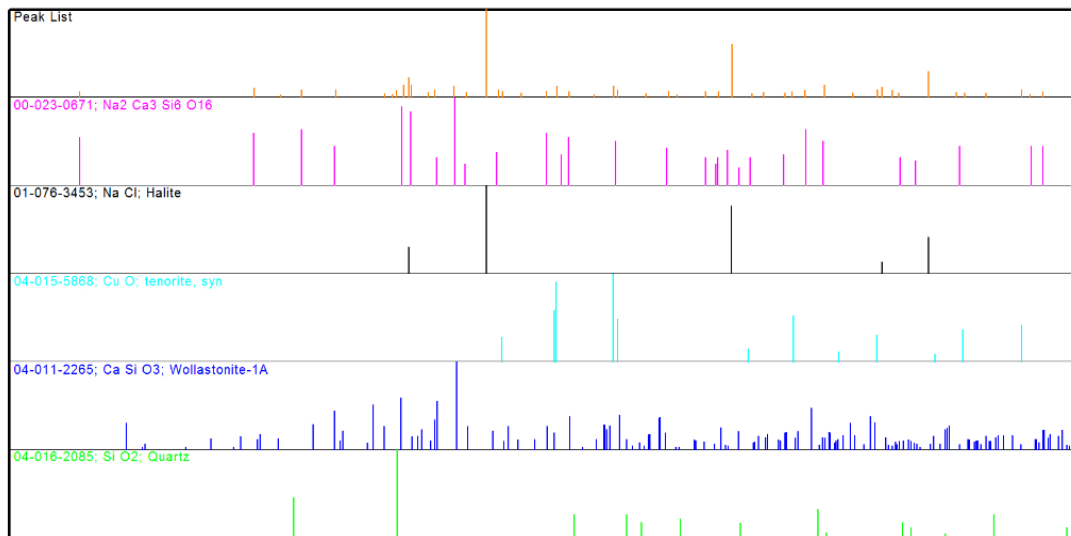
**Figura 5.20.** 0% NaCl



**Figura 5.21.** 5% NaCl



**Figura 5.22.** 10% NaCl



**Figura 5.23.** 50% NaCl.

D'aquests difractogrames se'n poden extreure els següents resultats:

- En la mostra sense presència de clorur, la cuprorivaïta (blau egipci) és la fase cristal·lina majoritària, tal com era d'esperar, ja que la síntesi es va dur a terme amb les quantitats òptimes per a la formació d'aquesta fase. En aquesta mostra, també hi ha una petita quantitat de wollastonita. La presència de cuprorivaïta com a fase principal és la que ha donat el color blau típic del pigment blau egipci.
- La mostra amb un 5% de NaCl, conté una fase amorfa a més a més de wollastonita, quars, clorur de sodi i una petita quantitat de cuprorivaïta. En aquest cas, s'ha format verd egipci. La mescla de wollastonita amb una fase amorfa en la que probablement es troba immers el coure(II) és la composició típica del verd egipci.
- El resultat de la mostra amb un 10% de NaCl, és molt semblant a l'anterior. En aquest cas, la fase amorfa és encara més important i hi ha menys quantitat de cuprorivaïta. També s'ha obtingut com en l'altre cas, verd egipci.
- L'última de les mostres ha resultat ser pràcticament tota cristal·lina (és a dir, no es detecta la presència de fase amorfa) i consta de silicat doble de sodi i calci, òxid de coure (II), quars i wollastonita.

### 5.2.2. Experiments en funció de la proporció calci-coure

En la part experimental, s'ha precisat la necessitat d'una mòlta exhaustiva per a poder dur els sòlids a analitzar mitjançant difracció per rajos X.

A continuació, en les figures 5.24-5.27, es mostren els diferents sòlids mòlts, ja que la seva coloració tendeix a canviar depenent de la mida de partícula.



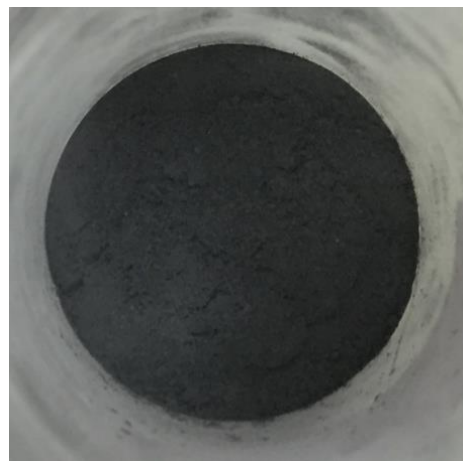
**Figura 5.24.** 0,1 Ca



**Figura 5.25.** 0,5 Ca



**Figura 5.26.** 2 Ca



**Figura 5.27.** 4 Ca

En el moment de la publicació d'aquest Treball Fi de Grau no es disposa dels resultats de DRX per a aquesta sèrie, per causes alienes al nostre laboratori. És previsible que es disposi d'aquests resultats en la defensa d'aquest TFG.

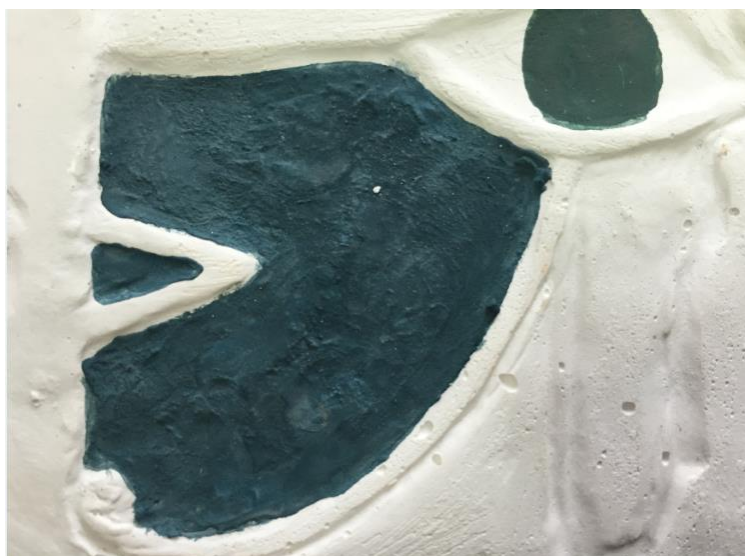
### 5.3. Resultats pintura

Un cop s'han obtingut els resultats de la DRX, es procedeix a pintar en un guix amb els pigments obtinguts. Per a poder utilitzar els pigments mitjançant la tècnica del temple a l'ou, es precisa d'una mòlta molt fina. En la figura 5.28, es mostra el color blau molt intens que s'ha obtingut del blau egipci.



**Figura 5.28.** Blau egipci un cop mòlt per a la pintura

Com es pot observar en la figura 5.29, el blau egipci, que tan clar ha quedat un cop mòlt, es torna molt més fosc un cop s'ha pintat sobre el guix. L'ull, pertany a la pintura realitzada amb el 50% de NaCl.



**Figura 5.29.** Guix pintat amb blau egipci, i ull amb 50% NaCl



Pel que fa als sòlids amb NaCl, s'ha obtingut una pintura de color verd. A la figura 5.30 es pot observar la coloració pels sòlids obtinguts amb un 5 i 10% de NaCl.



**Figura 5.30.** Guix pintat amb verd egipci

En la següent figura, es pot veure una comparativa entre els quatre colors obtinguts un cop s'ha pintat amb els diferents sòlids corresponents als experiments amb variació de clorur de sodi.



**Figura 5.31.** Comparativa dels diferents colors obtinguts en els experiment amb variació de NaCl

Pel que fa als sòlids obtinguts amb la sèrie de la variació de calci, es va procedir a pintar amb el que té una relació calci-coure més semblant a la del blau egipci, ja que dels quatre experiments realitzats és el que va resultar ser blau. L'aspecte obtingut en el guix després

d'haver pintar es mostra en la figura 5.32.



**Figura 5.32.** Guix pintat amb el pigment que conté la meitat del calci teòric

## 5.4. Discussió

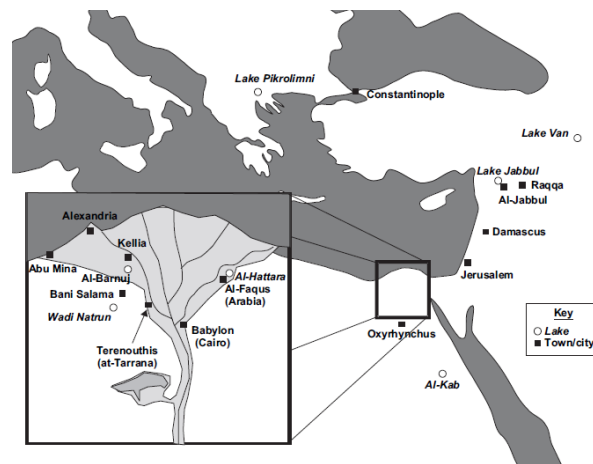
En relació a la influència de la presència de NaCl en els reactius utilitzats per sintetitzar el blau egipci, el resultat més important obtingut en aquest TFG és que el NaCl inhibeix la formació de la cuprorivaïta, de forma que tan sols un 5% de NaCl en la mescla inicial provoca que el sòlid sintetitzat no sigui de color blau sinó de color verd. Encara que són necessaris més estudis per esbrinar les raons per les quals la presència de NaCl evita la formació de cuprorivaïta, s'ha de tenir en compte que en els processos de fabricació de vidre també el NaCl té una forta influència. Aquesta influència està relacionada amb la formació d'un sistema fos separat del sistema fos del silicat, aquest sistema, anomenat '*galle*' podria incorporar el coure, que d'aquesta manera no estaria disponible per formar la cuprorivaïta. [12]

Per altra banda, és necessari indicar les possibles vies per les quals el NaCl podria entrar a formar part de la mescla de reactius quan es fabricava el pigment en l'antiguitat. Les dues vies més probables són a través de la font de sílice i a través del flux (tant si el flux va ser el natró egipci o bé va ser obtingut a partir de cendres vegetals).

Per una banda, el NaCl podria introduir-se en la síntesis a través de la font de sílice utilitzada. Aquesta font, en l'antic Egipte podria ser la quarsita o bé la sorra. Si bé el quars o la quarsita egípcies tenen un contingut molt baix de NaCl, no passa el mateix amb la sorra, ja que s'ha pogut demostrar que moltes sorres tenen continguts en NaCl molt elevats [13].

No obstant això, és probable que al menys a Egipte, la via més probable per introduir NaCl en la síntesis del blau egipci fos el flux. Els dipòsits de natró, el més conegut sent Wadi Natrun a Egipte, s'han utilitzat com a flux en la producció de materials vitris des del quart mil·lenni abans de Crist. Sembla molt probable que Wadi Natrun i al-Barnuj a Egipte, van ser les principals fonts de natró utilitzades en la producció de vidre, una conclusió reforçada pel fet que la producció de vidre en l'antiguitat mediterrània és principalment atribuïda a Egipte i a Llevant. [14]

Aquests dipòsits, que s'han explotat com a recurs d'àlcali al llarg del temps, tenen tendència a evaporar-se i contenen carbonat i bicarbonat de sodi. Llacs com el de Wadi Natrun, són llacs que a l'hivern contenen aigua i que a l'estiu s'assequen i produeixen carbonats, sulfats i clorurs sòdic. [14] En la figura 5.33, es mostren els llacs principals per a l'obtenció de natró.



**Figura 5.33** Llacs principals per a l'obtenció de Natró [14]

En la primera expedició al desert egipci de la Universitat d'Oxford, al setembre de 2002, es van visitar la majoria dels llacs que varen proporcionar natró per a la producció de blau egipci, i en tots ells, es va veure que eren dominats per una gran quantitat d'halita (NaCl). Les anàlisis han indicat que l'halita, de fet, és amb gran diferència el mineral dominant en la majoria dels llacs analitzats durant la major part de l'any.

Per altra banda, el font podia provenir de cendres vegetals. Les cendres vegetals riques en sosa s'han utilitzat en el Pròxim Orient i Egipte com a flux en la producció de vidre i faiança a partir del 4 mil·lenni aC en endavant. En la producció d'aquestes cendres, les plantes d'interès són resistentes a la sal, plantes halòfiles de la família *Chenopodiaceae*, que creixen a la costa, maresmes i en regions desèrtiques. [15]

Al voltant del principi del 1er mil·lenni abans de Crist, les cendres de plantes van ser substituïdes pel natró, utilitzat com a flux en la producció de vidre a Llevant i Egipte.

Diversos estudis s'han enfocat en l'anàlisi de la composició química de les cendres vegetals. Per analitzar els components de les cendres, es van recollir mostres de quatre espècies de plantes diferents des de tres llocs d'Egipte. Les mostres de *Salsola kali* es van obtenir de quatre localitats costaneres a Attica i a Creta, i en tres localitats costaneres a Pembrokeshire i una a la illa de Mull [15]. En la taula 5.1 es poden observar les plantes analitzades i la seva composició. Com es pot observar, les plantes analitzades a Egipte tenen un percentatge elevat de clorur.

Table 2  
Plant ash compositions – new analytical data (%wt oxides)

		Number	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	CaO + MgO/ Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	%Carbonate <sup>a</sup>	%Ash <sup>b</sup>
Egypt – Wadi Natrun	<i>Salsola</i>	WM1	14.7	3.1	23.1	7.5	0.8	24.8	13.7	8.0	3.0	1.1	4.8	1.72	-86.5	27.3
Egypt – Barnug	<i>Suaeda</i>	WM2	43.4	6.5	5.2	3.9	5.3	8.2	20.0	5.1	1.5	0.9	6.7	0.18	50.1	3.6
Egypt – Barnug	<i>Suaeda</i>	WM2A (woody)	33.3	14.5	7.3	6.6	4.6	7.1	17.3	7.2	1.4	0.6	2.3	0.29	51.7	17.1
Egypt – Taposiris Magna	<i>Anabasis articulata</i>	WM3	48.9	4.5	2.0	2.0	2.0	4.2	34.9	0.8	0.5	0.1	10.9	0.07	34.8	18.0
Egypt – Taposiris Magna	<i>Suaeda</i>	WM4	30.9	5.3	13.6	4.8	0.7	5.9	32.8	3.6	1.7	0.6	5.8	0.51	3.4	24.8
Attica – Aravissos	<i>Salsola kali</i>	ANAV1	16.9	31.8	15.3	3.9	2.3	1.5	22.6	4.5	1.1	0.1	0.5	0.39	44.7	16.3
Attica – Schinias	<i>Salsola kali</i>	SCH1	23.1	19.0	14.4	6.6	1.0	2.1	25.1	7.0	1.1	0.4	1.2	0.50	33.8	22.1
Attica – Schinias	<i>Salsola kali</i>	SCH2	19.5	26.3	15.7	5.0	1.0	2.2	25.5	3.7	1.0	0.0	0.7	0.45	34.8	20.0
Crete – Ammoudara	<i>Salsola kali</i>	AMM1	24.8	36.2	11.4	2.2	1.4	2.1	18.7	2.5	0.7	0.0	0.7	0.22	63.1	17.0
Crete – Ammoudara	<i>Salsola kali</i>	AMM5	19.1	22.2	15.5	6.6	1.3	1.3	31.3	2.0	0.5	0.1	0.9	0.54	15.7	15.8
Crete – Ammoudara	<i>Salsola kali</i>	AMM5 (pH 7)	6.7	1.5	56.8	26.0	2.0	3.1	0.3	2.4	0.7	0.4	4.6	10.19	64.3	6.5
Crete – Georgiopolis	<i>Salsola kali</i>	GEOR1	20.0	39.6	10.3	2.4	2.9	1.8	20.9	1.4	0.6	0.1	0.5	0.21	57.3	14.1
Crete – Georgiopolis	<i>Salsola kali</i>	GEOR4	48.2	26.1	2.1	1.1	1.3	0.9	15.2	3.6	1.4	0.0	1.8	0.04	78.5	
Pembroke – Broad Haven	<i>Salsola kali</i>	BH1	15.2	33.4	13.8	6.2	1.5	2.6	21.4	5.0	0.5	0.2	0.5	0.41	44.2	21.4
Pembroke – Broad Haven	<i>Salsola kali</i>	BH2	12.3	38.1	10.7	6.9	2.1	1.7	25.1	2.5	0.5	0.1	0.3	0.35	37.7	23.6
Pembroke – Freshwater E	<i>Salsola kali</i>	FE1	18.1	22.6	16.1	7.2	3.0	2.0	13.9	15.6	0.9	0.5	0.8	0.57	58.4	39.3
Pembroke – Freshwater E	<i>Salsola kali</i>	FE2	10.6	28.5	23.2	12.5	1.9	3.2	18.6	1.0	0.4	0.1	0.4	0.91	36.2	16.0
Pembroke – Freshwater W	<i>Salsola kali</i>	FW1	23.7	22.5	11.1	4.1	1.4	2.1	30.6	3.7	0.5	0.3	1.1	0.33	26.1	30.0
Pembroke – Freshwater W	<i>Salsola kali</i>	FW2	19.2	26.3	9.5	8.4	1.6	2.2	27.0	4.8	0.6	0.3	0.7	0.39	30.6	25.7
Pembroke – Freshwater W	<i>Salsola kali</i>	FW3	17.5	18.4	14.6	13.0	2.0	3.3	16.9	13.6	0.7	0.2	1.0	0.77	41.5	12.5
Mull	<i>Salsola kali</i>	IM1	10.9	38.2	19.7	10.2	5.0	2.7	7.5	3.6	1.4	0.7	0.3	0.61	75.9	31.8

<sup>a</sup> %Carbonate refers to the percentage of total alkali moles present as carbonate. Negative values indicate that there is insufficient soda-plus-potash present to take up all the Cl<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub> moles.

<sup>b</sup> Percentage of ash weight to dry weight of plant.

M.S. Tite et al. / Journal of Archaeological Science 33 (2006) 1284–1292

Taula 5.1. Composició de cendres de plantes [15]

## 6. Impacte ambiental

En aquest apartat es realitza una anàlisi de les conseqüències ambientals que ha tingut la realització d'aquest projecte.

Per tal de minimitzar les conseqüències nocives en el medi ambient, i en l'entorn de treball en particular, es duran a terme una sèrie de mesures de seguretat en la realització del projecte.

### 6.1. Mesures de seguretat

En la realització de l'experiment en el laboratori, s'utilitzen una sèrie de mesures de seguretat. En tot moment, s'utilitza bata i guants de seguretat, ja que els reactius utilitzats són nocius a causa dels metalls pesats que contenen.

Un dels reactius en el qual s'ha de prestar més atenció és l'àcid clorhídric ja que és un àcid concentrat, tòxic i corrosiu. Quan es requereixi utilitzar aquest reactiu, es farà en la campana extractora i en cap cas, fora d'ella.

### 6.2. Anàlisi ambiental

La quantitat de residus alliberats durant aquest projecte és molt petita ja que les tècniques analítiques utilitzades no necessiten una preparació complicada de la mostra i, a més, a causa de les pròpies característiques de l'obtenció del pigment, la majoria dels reactius utilitzats es troben fàcilment a la natura.

L'ús de la malaquita, compost que conté coure, té uns efectes perjudicials per al medi ambient, ja que el coure no es degrada en el medi ambient i tendeix a acumular-se en les plantes i animals. La resta de reactius, com el sílice o la pedra calcària, no es consideren perjudicials per al medi ambient.

Durant la síntesi del blau egipci, el diòxid de carboni és alliberat. Els efectes mediambientals del CO<sub>2</sub> són d'un interès significatiu ja que les seves emissions augmenten l'efecte hivernacle que causa canvis climàtics com ara l'augment de la temperatura global, la pèrdua de l'ecosistema o efectes perillosos per a la salut dels éssers humans.

### 6.3. Tractament de residus al laboratori

Tot tipus de projecte genera una sèrie de residus i aquests tenen un impacte directe en el medi ambient, per això s'ha d'intentar reduir al màxim els residus generats. La gestió dels residus generats al laboratori es basa en els principis de minimització, reutilització i

reciclatge.

Els principals residus d'aquest projecte són els sòlids formats a la mufla, és a dir, el blau egipci, el verd egipci, etc. Aquests, seran utilitzats en experiments posteriors. Com que són productes químics sòlids de naturalesa inorgànica, per a reciclar-los en el cas de no utilitzar-los en experiments posteriors, hauran d'anar al bidó corresponent per a sals inorgàniques.

Un altre dels principals residus d'aquest projecte, és l'àcid clorhídric utilitzat per a rentar els sòlids obtinguts, que es recicla en el bidó de dissolucions aquoses àcides.

## 7. Cost

El projecte s'ha finançat per la Universitat Politècnica de Catalunya, amb un cost aproximat de 6355,79 €. En aquest pressupost es cobreixen les hores de treball de l'investigador, un total de 600 hores, 25 hores per cada crèdit dels 24 crèdits dedicats al projecte, així com tots els materials i reactius utilitzats i les diferents tècniques analítiques per a la caracterització dels sòlids. En la taula 7.1 es mostren els diferents conceptes de despeses associades al projecte.

		unitat	Preu Unitari (€/unitat)	Quantitat (unitats)	Preu (€)
<b>Hores treballades</b>		hores	10,00	600	6000,00
<b>Reactius</b>	Malaquita	grams	0,11	14,72	1,62
	Sílice		0,06	32,00	1,92
	Pedra calcària		0,09	17,64	1,59
	Fudent		0,28	7,05	1,97
	Clorur de sodi		0,35	68,25	23,89
	Àcid clorhídric	ml	0,012	400	4,80
<b>Material</b>	Gresols		5,00	8	40,00
<b>Tècniques analítiques</b>	DRX		35,00	8	280,00

<b>TOTAL (€)</b>	<b>6355,79</b>
------------------	----------------

**Taula 7.1.** Cost de realització del projecte



## Conclusions

Un cop finalitzat el TFG s'han tret les següents conclusions a l'espera dels resultats dels difractogrames de la sèrie d'experiments en funció de la quantitat de calci.

- 1) La presència de NaCl inhibeix la formació de blau egipci.
- 2) Quantitats no estequiomètriques de coure i calci eviten la formació de blau egipci.
- 3) A mesura que augmenta la quantitat de NaCl, els sòlids obtinguts són mesclades de composició similar a la de l'anomenat 'verd egipci', és a dir, mesclades de wollastonita i una fase amorfa que conté coure.
- 4) Els colors obtinguts sobre guix dels pigments seguint la tècnica del temple a l'ou són similars als colors dels pigments sintetitzats, observant-se que el blau egipci dona pintures de color blau mentre que els sòlids amb NaCl donen color verd. En el cas del calci, l'únic pigment que pintat dona color blau és el preparat amb les relacions estequiomètriques més similars a la del blau egipci.
- 5) De tots els pigments sintetitzats, el que més bé s'ha adherit al guix i, per tant, amb el que és més fàcil pintar, ha sigut el blau egipci. Els altres pigments, no han resultat ser tan bons per a pintar, ja que s'han hagut de fer diverses capes per al final, poder obtenir un resultat de pintura similar al del blau egipci.



## Agraïments

Aquest treball es va dur a terme als laboratoris del Departament d'Enginyeria Química (DEQ) a l'ETSEIB (UPC), al qual estic agraït, especialment a Javier Giménez, director del treball de fi de grau, gràcies al seu assessorament científic i comentaris crítics sobre les versions anteriors d'aquest manuscrit.

En especial, agraït també a Alexandra Espriu i a Julio Bastos (DEQ, ETSEIB) per molts suggeriments valuosos i assistència tècnica per millorar aquest TFG.

He de donar les gràcies a José Luis Eguía, per ajudar en la realització de la pintura sobre el guix mitjançant la tècnica del temple a l'ou.

A més, gràcies especials a Joan de Pablo Ribas (DEQ, ETSEIB i CTM) per al suport financer (projecte CTM2011-2 7680-C02-01 del Ministerio de Ciencia y Tecnología d'Espanya).

.

## Bibliografia

- [1] J. GIMÉNEZ, A. ESPRIU I J. DE PABLO, *Nuevo Enfoque sobre la historia del pigmento “azul egipcio” e importancia en su degradación*. Actas del V Congrés Ibérico de Egiptologia. En Publicació (2016)
- [2] J. GIMÉNEZ, *Journal of Chemical Education* 92, 2015, pp. 456-462.
- [3] M. LIVERANI, *El Antiguo Oriente. Historia, sociedad y economía*. Ed. Crítica, Barcelona 2012.
- [4] L. CAVASSA, F. DELAMARE, M. REPOUX, *Revue Archéologique de l'Est. Supplément* 28, 2010, pp. 235-249.
- [5] L. LAZZARINI, M. VERITÀ, *Journal of Archaeological Science*, 2014, doi: 10.1016/j.jas.2014.11.004
- [6] F. DAVIDOVITS, *Orientalia Lovaniensia Analecta. Proceedings of the Ninth International Congress of Egyptologists*. J.C. Goyon and Ch. Cardin eds. Peeters Pub. Leuven, Belgium, 2007, p. 367-371
- [7] A. J. CRIADO PORTAL, L. GARCIA SANCHEZ, F. PENCO VALENZUELA, A. J. CRIADO MARTIN, J. A. MARTINEZ GARCIA, J. CHAMON FERNANDEZ, C. DIETZ, *Anales de Química* 107, 2011, p. 163-166.
- [8] *Mineralpedia details for cuprorivaite* [<http://www.dakotamatrix.com/mineralpedia/5601/cuprorivaite>, 15 d'octubre de 2015].
- [9] ¿Qué es una frita? [<http://www.anffecc.com/es/fritas>, 17 de febrero de 2016]
- [10] H. JAKSCH, W. SIEPEL, K. L. WEINER, A. EL-GORES, *Naturwissenschaften* 70, 1983, p. 525-535
- [11] S. PAGÈS-CAMAGNA I S. COLINART, *Archaeometry* 45, 2003, p. 637-658
- [12] TH. REHREN, *Journal of Archaeological Science* 35, 2008, p. 1345-1354
- [13] A. J. SHORTLAND, K. EREMIN, *Archaeometry* 48, 2006, p. 581-603.
- [14] A. SHORTLAND, L. SCHACHNER, I. FREESTONE, M. TITE, *Journal of Archaeological Science* 33, 2006, p. 521-530
- [15] M. S. TITE, A. SHORTLAND, Y. MANIATIS, D. KAVOUSSANAKI, S. A. HARRIS, *Journal*

*of Archaeological Science* 33, 2006, p. 1284-1292